

# ESERCIZI – VOLTAMMETRIA

## A SPUNTI DI RIFLESSIONE

**1.** Perché, durante le analisi voltammetrico-polarografiche, si deve fare in modo che la corrente di scarica sia dovuta solo al processo di diffusione?

.....  
.....  
.....

**2.** Perché la corrente che attraversa un microelettrodo cui viene applicato un potenziale costante adeguato diminuisce rapidamente nel tempo?

.....  
.....  
.....

**3.** Negli strumenti attualmente in uso per analisi voltammetriche il capillare è senza dubbio il punto debole dell'intero sistema. Esaminare i motivi per cui il flusso di mercurio può interrompersi o verificarsi in modo non sufficientemente riproducibile.

.....  
.....  
.....

**4.** Illustrare vantaggi e svantaggi dell'uso del mercurio e del platino come microelettrodi in voltammetria.

.....  
.....  
.....

**5.** Scrivere le reazioni di scarica dell'ossigeno eventualmente disciolto in soluzione, durante una scansione in senso catodico.

.....  
.....  
.....

**6.** Durante una serie di misure voltammetriche la temperatura deve rimanere pressoché costante. Spiegare perché.

.....  
.....  
.....

**7.** Spiegare perché, con le tecniche voltammetriche, si usa preferibilmente il metodo dell'aggiunta invece della retta di taratura.

.....  
.....  
.....

8. Per quale motivo si preferiscono le tecniche che forniscono tracciati a picco anziché a onda?

.....  
.....  
.....

9. Spiegare che cos'è l'elettrolita di supporto. Con quali criteri può essere scelto?

.....  
.....  
.....

10. Quali accorgimenti si possono adottare per ridurre al minimo le pesanti interferenze determinate dalla corrente capacitiva?

.....  
.....  
.....

11. Esporre vantaggi e svantaggi della voltammetria diretta rispetto alla voltammetria di stripping. Quale delle due è più adatta all'analisi di tracce?

.....  
.....  
.....

12. La voltammetria è da considerarsi una tecnica più adatta per analisi qualitative o quantitative?

.....  
.....  
.....

## B PROBLEMI NUMERICI

Assumere, salvo diversa indicazione,  $T = 298 \text{ K}$

1. Calcolare il potenziale teorico di riduzione dell'ossigeno su elettrodo inerte, trascurando la sovratensione, a  $\text{pH} = 1,7$  e  $14$ . [ $\text{pO}_2 = 0,21 \text{ bar}$ ;  $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$ ]

.....  
.....

2. La corrente limite di diffusione registrata durante una scansione in DPV di  $10 \text{ mL}$  di una soluzione, contenente  $180 \mu\text{g/L}$  di  $\text{Cr(VI)}$  in  $\text{NaOH } 1 \text{ M}$ , è di  $80 \text{ nA}$ . Calcolare il valore atteso di corrente limite in seguito all'aggiunta di  $10 \mu\text{L}$  di soluzione standard di  $\text{Cr(VI)}$ , avente la concentrazione di  $100 \text{ mg/L}$ . In questo caso, si può trascurare la variazione di volume?

.....  
.....

3. L'analisi voltammetrica di un campione, contenente  $3,6 \text{ mg/L}$  di ioni  $\text{Zn}^{2+}$  in  $10 \text{ mL}$  di soluzione, viene condotta effettuando una scansione della durata di  $120 \text{ s}$ . Assumendo che la corrente sia mediamente di  $3 \mu\text{A}$  e facendo riferimento alle leggi di Faraday, calcolare:

- la carica elettrica totale che attraversa il circuito durante la scansione
- l'equivalente elettrochimico dello zinco (in  $\text{g/C}$ )



- c) la quantità totale di zinco nella soluzione iniziale (in  $\mu\text{g}$ )
- d) la quantità di zinco che si deposita nel corso della scansione
- e) la percentuale di zinco allontanata dalla soluzione

Considerare infine se i dati numerici a disposizione confermano o meno la possibilità di effettuare più scansioni senza modificare in modo sostanziale la composizione della soluzione.

.....

.....

**4.** L'analisi del contenuto di  $\text{Fe}^{3+}$  in un bagno di nichelatura chimica avente composizione relativamente costante è stata condotta mediante DPV, aggiungendo 10 mL di elettrolita di supporto (trietanolamina 0,3 M/NaOH 0,2 M) a 500  $\mu\text{L}$  di campione e facendo riferimento a una retta di taratura. Si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

	<u>Campione</u>	STD 1	STD 2	STD 3
<u>Corrente limite (nA)</u>	142	105	180	250
<u>Concentrazione (mg/L)</u>	?	200	400	600

Calcolare la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$  nel bagno.

.....

.....

**5.** La determinazione del contenuto di  $\text{Zn}^{2+}$  nell'acqua di scarico di un'industria elettronica è stata condotta mediante DPV in tampone tartrato ammonico 0,1 M a pH 9, con il metodo delle aggiunte, miscelando inizialmente 2 mL di campione con 10 mL di elettrolita di supporto. Si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

	<u>Campione</u>	Campione dopo la prima aggiunta	Campione dopo la seconda aggiunta
<u>Corrente limite (<math>\mu\text{A}</math>)</u>	0,56	0,88	1,12
<u>Volume di standard aggiunto (<math>\mu\text{L}</math>)</u>	–	100	200

Calcolare la concentrazione di zinco nel campione.  
 [Concentrazione dello standard: 100 mg/L]

.....

.....

**6.** Il contenuto di piombo in un'acqua di falda è stato determinato mediante DPASV, applicando il metodo dell'aggiunta a 10 mL di acqua addizionata di 100 mg di KCl. Si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

	<u>Campione</u>	Campione dopo l'aggiunta
<u>Corrente limite (<math>\mu\text{A}</math>)</u>	2,69	4,46
<u>Volume di standard aggiunto (<math>\mu\text{L}</math>)</u>	–	25



Calcolare la concentrazione di piombo nel campione.

[Concentrazione dello standard: 10 mg/L]

.....

.....

7. L'analisi simultanea di Cd, Pb, Bi e Cu in un bagno di nichelatura chimica, è stata condotta in DPASV, con il metodo della aggiunta multipla, in tampone acetato a pH 4,5. Per la determinazione, si sono aggiunti 250  $\mu\text{L}$  del bagno a 10 mL di elettrolita di supporto; si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

	<u>Campione</u>	<u>Campione dopo la prima aggiunta</u>	<u>Campione dopo la seconda aggiunta</u>
<u>Corrente limite (nA)</u>			
Cd	46,5	147,3	237,5
Pb	31,33	87,4	138,1
Bi	24,2	82,7	139,5
Cu	586	999	1473
Volume di standard aggiunto ( $\mu\text{L}$ )	–	100	200

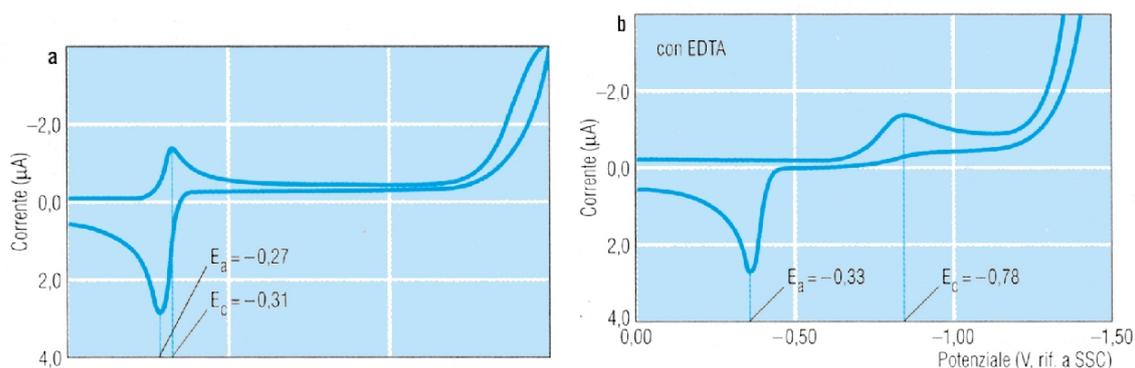
Calcolare la concentrazione dei diversi ioni nel campione.

[È stato preparato un solo standard contenente tutti gli elementi da determinare. La concentrazione dello standard è di 1 mg/L per ogni metallo]

.....

.....

8. Nella seguenti figure sono riportati i voltammogrammi ciclici di due soluzioni a uguale concentrazione di  $\text{Pb}^{2+}$  contenenti KCl 0,1 M (a) e KCl 0,1 M (b) con EDTA. In quali condizioni la coppia  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  si comporta in modo più vicino alla reversibilità? Quale criterio semiquantitativo si può adottare per rispondere a questa domanda?



.....

.....



9. L'analisi del contenuto di  $\text{Pd}^{2+}$  in un bagno di palladiatura galvanica è stata condotta mediante DPP, con il metodo della retta di taratura, aggiungendo 10 mL di campione a 10 mL di elettrolita di supporto ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M/ $\text{NH}_3$  1 M). Si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

	<u>Campione</u>	<b>STD 1</b>	<b>STD 2</b>	<b>STD 3</b>
<u>Corrente limite</u> ( $\mu\text{A}$ )	0,44	0,08	0,49	1,09
<u>Concentrazioni</u> (mg/L)	?	1,4	8,07	17,9

Calcolare la concentrazione di palladio nel bagno.

.....  
.....

